

AD

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-108602
 (43)Date of publication of application : 20.04.1990

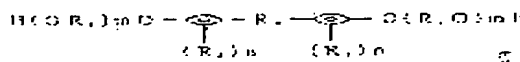
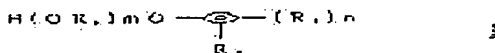
(51)Int. Cl. A01N 25/04
 A01N 25/22
 B01F 17/42

(21)Application number : 63-261317 (71)Applicant : TOHO CHEM IND
 CO LTD
 (22)Date of filing : 19.10.1988 (72)Inventor : TOYAMA AKIRA
 YOSHINO
 MAKOTO
 WATABE
 CHUICHI

(54) STABLE OIL-IN-WATER TYPE EMULSIFIED AGRICULTURAL CHEMICAL
 COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition
 having suppressed crystallization
 by blending a hydrophobic
 agricultural chemical of melting
 point approximately at normal
 temperature with
 poly(3)oxypropylenedibenzyl cresyl
 ether or poly(4)
 oxypropylenebisphenol A, etc.
 CONSTITUTION: A hydrophobic
 agricultural chemical having a



melting point approximately at 0-50° C is blended with one or more selected from compounds shown by formula I and formula II (R1 is ethylene, propylene or butylene; R2 is H, benzyl, etc.; R3 is H, alkyl or phenyl; R4 is 1-5C alkylene; m is 1-10; n is 1-3) and adducts of resin acid or disproportionated resin acid with ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide under heating at 50-60° C in a molten state to give the title composition. The composition can be stably maintained in an emulsified state in a temperature range of -5-50° C and has tendency to increase absorption and transfer to weeds and crops.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

9/9/2004 10:19 AM

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-108602

⑤Int. Cl. ^B

A 01 N 25/04
25/22
B 01 F 17/42

識別記号

101

室内整理番号

7043-4H
7043-4H
6345-4C

④公開 平成2年(1990)4月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑤発明の名称 安定な水中油型乳濁状農薬組成物

②特 願 昭63-261317

②出 題 昭63(1988)10月19日

⑦発 明 者 遠 山 明 神奈川県横須賀市汐入町2-54

⑫ 発 明 者 吉 野 誠 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町745-1

⑦ 明 者 渡 部 忠 一 埼玉県和光市新倉 1-14-59 睦荘A-201

の出 願 人 東邦化学工業株式会社 東京都中央区日本橋蛸船町1-14-9

明細書

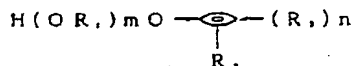
1. 発明の名称

安定在水中油型乳濁狀農藥組成物

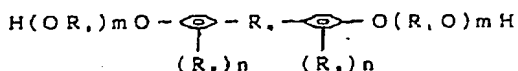
2. 特許請求の範囲

0～50℃付近に融点を有する疎水性農薬に下記Ⅰ～Ⅲで表示される化合物の1種又は2種以上を含有させることを特徴とする、結晶化を抑制された、保存安定性の良好なる水中油型乳濁状農薬組成物

I: 式(1)



□ : 式(2)



〔式(1)及び(2)中、R₁はエチレン、プロピレン、又はブチレン、R₂はH、ベンジル又はα-メチルベンジル、R₃は水素、炭素数1~9のアルキル又はフェニル、R₄は炭素数1~5のアルキレン、mは1~10の整数、nは1~3の整数

を示す。)

Ⅲ：樹脂酸又は不均化樹脂酸のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、又はブチレンオキシド付加物(付加モル数1～10)。

3. 発明の詳細な説明

＜産業上の利用分野＞

本発明は新規な水中油型乳濁状農薬製剤に関するものである。更に、詳しくは、 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 付近に融点を有する疎水性農薬を水中に乳濁状となし、かつ、長期にわたって低温に於ける結晶化を抑制されて、安定化された組成物の製造に関するものである。本発明は溶剤を使用することなく、水を用いる農薬組成物であるため、使用者に対しても安全であり、希釈施用でも、又微量散布による直接施用にも有効な水性製剤を提供するものである。

＜従来技術及び問題点＞

農薬は実用にあたっては、一般に粉剤、水和剤、粒剤、乳剤、液剤、流動剤等に製剤化されるが、近年、省資源化、毒性及び薬害の軽減、引火及び感臭防止、漂流飛散や流亡防止などの見地から、

有機溶剤や鉱物微粉末担体を使用することなく、製剤とする技術として、水又は水性媒体を用いる流動剤が開発され、実用化されてきた。

この水性流動剤には、融点が $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 以上である疎水性固体農薬を水中に $0.5\sim 5$ ミクロン程度の粒子をなし、これに分散剤(界面活性剤)、増粘剤(水溶性高分子物質又は無機増粘剤)等を含ませ、更に必要ならば氷結防止剤、結晶成長防止剤、分解防止剤、消泡剤、防腐剤等を加用した固体懸濁剤(フロアブル、ゾル)、融点が通常 0°C 付近以下であって、常温では液状である疎水性農薬を乳化剤(界面活性剤)、増粘剤(同上)を用いて、水中に微細な乳化粒子となし、更に、必要ならば上記各種補助添加成分を加用した乳濁製剤(エマルション剤)及び両者を併存させたサスポーエマルション剤がある。

これら流動剤は通常 $-5^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 又は 50°C 程度の長期にわたる保存中、懸濁粒子又は乳濁粒子の凝集、合一及び結晶成長などが生ずるために、懸濁製剤では有効成分の沈降、凝結、粒径増大、

解させるため、即ち、本来、対象となる疎水性農薬の溶解度が不十分なこれら記載の化合物中に加温溶解した後、水中油型乳濁状組成物となすため、短期の保存では、安定な乳濁状組成を得ることができても、長期に渡る保存や低温($-5\sim -10^{\circ}\text{C}$)での保存又は、変温保存では農薬が結晶析出・成長する場合がほとんどであり、保存安定性の良好な水中油型乳濁状組成物を作成することが困難であり、主要な原因となってきた。

従って、これら結晶防止溶剤を多量に含有させたり、又農薬の含有率を低下させたりする欠点があり、実用的見地から更に改良が望まれてきた。

〈発明が解決しようとする問題点〉

本発明は $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 付近に融点をもつ疎水性農薬の水中油型乳濁状組成物を製造するに際し、主として溶剤を使用する従来技術では十分に実現することが出来なかった常温以下、特に -5°C 程度の長期存在中の結晶化を抑制して外觀上も又、組成上も均一で安定な農薬組成物を作成することにある。

等が、又、乳濁製剤では、クリーム分離、油層分離、凝集等が生じ易く、この現象の防止に多大の工夫がなされてきた。

しかしながら、融点が $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 付近にある疎水性農薬の場合には、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 又は 50°C の保存条件では、農薬の結晶化と溶融が不可避免的に伴うために、組成物が極度に不安定化し易く、結晶成長、粒子凝結、乳化破壊、油層分離等が速やかに進行するため、安定な組成物を得ることが困難である場合が通常であり、解決方法が強く望まれてきた。

この問題を解決する試みとして2～3の方法が考案されてきた。特開昭62-187702号公報には多芳香環溶剤が、又、特開昭62-240601号公報には、エステル類、トルアミド類、塩素化パラフィン、塩素化ベンゼン、高級脂肪酸類、ナフタレン誘導体等を水中油型懸濁剤の結晶防止剤として使用することが記載されている。これら記載の化合物は、いずれも主として溶剤として、常温では固体の疎水性農薬と加温して融解して溶

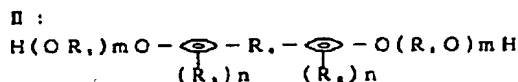
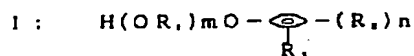
本発明者らは、鋭意研究を重ね、この問題を解決するための添加すべき化合物とその実用化技術をみだして、本発明を完成するに至ったものである。

〈問題点を解決するための手段〉

本発明は従来技術が本来、溶解度が十分でない溶剤と常温で固体の農薬を、その農薬の融点以上に一度加温して融解して溶解させてから、水中油型乳濁状組成物となすために、組成物の常温以下、特に -5°C 程度の保存に於いては過飽和状態であるので、徐々に農薬の結晶化が生ずる点を解決するため、下記Ⅰ～Ⅲで表示される化合物と、 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 付近に融点を有する疎水性農薬を $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度に加温・融解した後、混合・溶解し、更に水中油型乳濁状組成物とするものであるが、Ⅰ～Ⅲで示される化合物は次の様な特性を有するものである。即ち常温では粘稠な液体であるが $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ の加温状態では比較的低粘度となる。又、芳香環を3～5ヶ有するために、疎水性農薬とはいかなる率でも相溶することができ、常温以下、

特に-5℃程度では、極めて粘度の高い非晶質性樹脂状態を形成することが出来る。従って、50～60℃程度に加温されて融解した疎水性農薬はⅠ～Ⅲで表示される化合物と相溶混合物を形成し、常温又は-5℃附近では、相溶した疎水性農薬を結晶化に導くことなく、高粘性の不溶性非晶質樹脂状態となって農薬の結晶化や結晶成長を抑制すると考えられる。

又、Ⅰ～Ⅲで表示される化合物中の酸化アルキレン附加部分は、これら化合物を水溶性に導びかないようにすべきである。特に酸化エチレンは、Ⅰ～Ⅲで表示される化合物を水溶性に導びかない程度にその附加を止めるべきである。これら酸化アルキレンの付加は、Ⅰ～Ⅲで表示される化合物の低温に於ける高粘度化、常温以上に於る低粘度化に重要な作用を示す。



在下に塩化ベンジル又はスチレンと70～100℃で反応させた(過剰の塩化ベンジル又はスチレンは減圧下に除去することが出来る)後、アルカリ触媒下に酸化アルキレン(エチレン、プロピレン、ブチレン)を2～10気圧、150～180℃の条件で附加することによって得ることが出来るものである。又、Ⅲの化合物は、通常、蒸留ロジン(樹脂酸主体)をそのまま用いるか、又はパラジウムブラック等を触媒として不均化反応(280～300℃)を行なわせた不均化ロジンをを用い、式(Ⅰ)～(Ⅱ)化合物と同様に、酸化アルキレン(エチレン、プロピレン、ブチレン)を附加することによって大量に得ることが出来る。

Ⅰ～Ⅲで表示される化合物の中より、一般に有用な具体例として次のものを挙げることが出来る。
Ⅰの具体例 ()内の数字はオキシアルキレン基の平均附加モル数を示す)

- ① ポリ(3)オキシプロピレンジベンジルクレジルエーテル
- ② ポリ(2)オキシエチレントリベンジルフェニ

(Ⅰ及びⅡ中、 C_2H_4 はエチレン、プロピレン又はブチレン、 R_1 は水素、ベンジル又は α -メチルベンジル、 R_2 は水素、炭素数1～9のアルキル又はフェニル、 R_3 は炭素数1～5のアルキレン、 m は1～10の整数、 n は1～3の整数を示す)

Ⅲ：樹脂酸又は不均化樹脂酸のエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシド附加反応物(付加モル数1～10)。

これらⅠ～Ⅲで表示される化合物は、化学的に極めて安定であると共に、引火点は200℃以上であり、かつ低臭性であるため、溶剤類にみられる欠点がないのも有利な点である。

本発明に係るⅠ～Ⅲで表示される化合物はすでに公知の方法で容易に合成することが出来るものである。即ち、Ⅰ及びⅡの化合物は出発物質としてフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール類及び各種ビスフェノール類を用い、フリーデルクラフト触媒(例えば、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、弗化尿素、リン酸、硫酸等)存

ルエーテル

- ③ ポリ(8)オキシプロピレントリ α -メチルベンジルフェニルエーテル
- ④ ポリ(3)オキシブチレンジ α -メチルベンジルオクチルフェニルエーテル

Ⅱの具体例

- ⑤ ポリ(4)オキシプロピレンビスフェノールA
- ⑥ ポリ(2)オキシエチレンポリ(4)オキシプロピレンビスフェノールB
- ⑦ ポリ(8)オキシプロピレンジベンジルビスフェノールA
- ⑧ ポリ(2)オキシブチレンモノ α -メチルベンジルビスフェノールA

Ⅲの具体例

- ⑨ ポリ(3)オキシプロピレン樹脂酸エステル
- ⑩ ポリ(3)オキシエチレンポリ(3)オキシブチレン樹脂酸エステル
- ⑪ ポリ(8)オキシプロピレン不均化樹脂酸エステル
- ⑫ ポリ(3)オキシブチレン不均化樹脂酸エステル

ル

実用的な水中油型乳濁状組成物を作成するに当っては、本発明に係るⅠ～Ⅲで表示される化合物の1種又は2種以上を0～50℃附近に融点を有する疎水性農薬100部に対して一般的に30～150%程度、好ましくは、50～100%程度で十分である場合が多い。予め50～60℃に加温した0～50℃附近に融点をもつ疎水性農薬とⅠ～Ⅲで表示される化合物から選ばれた化合物を混練し相溶させた後、主として界面活性剤から成る乳化剤を混合し、更に増粘剤、氷結防止剤、更に必要に応じて分解防止剤、比重調整剤、pH緩衝剤、防腐剤、消泡剤等を含有する水を加え、各種乳化剤を用いて、乳濁化して組成物となすことができる。

乳化剤としては、一般に界面活性剤と増粘剤としての水溶性高分子化合物の単用又は併用によって、乳濁状組成物を得ることができる。乳化剤を構成する界面活性剤は一般にノニオン性界面活性剤及びアニオン性界面活性剤の1種又は2種以上が選

びフェスフェート、POEアルキルエーテルサルフェート及びフォスフェート、N-メチル脂肪酸タウリド、脂肪酸ザルコシネート、POEベンジル(又はスチリル又はシクロヘキシル)化フェニル(又はクレジル又はフェニルフェニル)エーテルサルフェート又はフェオスフェート、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーサルフェート又はフォスフェート、リグニンスルホネート等が選択・配合されて使用される。

又、増粘性高分子物質を用いる場合には、水溶性高分子物質としては、P.V.A、C.M.C、M.C、H.E.C、アルギン酸、カラギーナン、ゼラチン、アラビアガム、グアガム、ザンサンガム、トラガカントガム、ポリアクリレート、アクリレート-メチルメタアクリレート共重合体、セルロース硫酸、ポリスチレンスルホン酸等が、又、無機性高分子としてはポリリン酸、ポリシリケート、ペントナイト、アルミニウムマグネシウムシリケート、合成ケイ酸等が選択・配合される。

本発明に係る水中油型乳濁状組成物の一般的組成

択されて用いられる。

ノニオン性界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン(以下POE)ソルビタン脂肪酸エステル、庶糖脂肪酸エステル、POEアルキルエーテル、POE脂肪酸エステル、POE植物油、POEアルキルアミン、POE脂肪酸アミド、POEモノ及びジフェニルエーテル、POEアルキルフェニルエーテル-ホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシアルキレン(エチレン及びプロピレン、以下POA)ベンジル(又はスチリル、又はシクロヘキシル)化フェニル(又はクレジル又はフェニルフェニル)エーテル、POEアビエチン酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマー、POEビスフェノール等が又、アニオン性界面活性剤としてはアルキルサルフェート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、ナフタレンスルホネートホルムアルデヒド縮合物、ジアルキルスルホサクシネート、AOS、POEアルキルフェニルエーテルサルフェート及

一、ディスパーザーで十分であり、通常2000～10,000rpm、5～10分間の乳化で0.1～1ミクロン程度及び200～1000cPsの粘性を有する乳濁状組成物を容易に得ることができる。

このようにして作成された乳濁状組成物は、通常実用に限しては一般に倉庫等に1～3年程度保管されるため、低温時-5℃～-10℃、高温時30～35℃、室温等を考慮して、長期保存試験条件としては一般に-5℃、室温、40℃又は50℃に於ける経時試験が2～3ヶ月実施される場合が多い。この場合、保存試験中に農薬の結晶化や結晶成長や乳化粒子の肥大化及び乳化破壊(クリーミング、油層分離)又は大量の水層分離等が生じたり、又農薬の分解、着色、pH変化が許容範囲を越えないよう組成物の構成を調整、選択する必要がある。

〈作用及び発明の効果〉

本発明に係る0～50℃附近に融点をもつ疎水性農薬の水中油型乳濁状組成物は常温以下、特に一

5℃程度の低温における長期にわたる保存中、農薬を液状に保持しており、従って農薬の結晶析出を効果的に抑制するので、-5℃～40℃又は50℃の温度域にわたって、乳濁状態を安定に保持することができ、かつ乳濁状態の不安定化、例えばクリーミングや油層分離の生じない均一で安定な水中油型組成物を得ることができる。

このようにして作成された水中油型乳濁状組成物は、所定の倍率に水中に希釈したり、微量散布(ULV)として希釈することなく散布したり、又他の製剤例えば水和剤、乳剤、流動剤、液剤等と混用散布することもできる。

又この組成物は、水を媒体とする水性組成物であるため、引火性や臭気がなく(又は少なく)、毒性や薬害作用も低くなる利点があると共に、農薬の結晶化が防止されて液状化しているため、雑草や作物への吸収移行が増大する傾向を有し、薬効増強の可能性も大きくなる場合がある。

<実施例>

(実施例-1)

加温して混合、溶解した後、エチレングリコール7gr、キサンタンガム2%水溶液18gr及び水道水69grを入れて室温で乳化させた。クロルピリフオス20%を含有する乳濁状組成物180grを得た。

(実施例-3)

O、O-ジエチル-O-(4-メチル-クマリン-7-イル)フォスフォロチオエート(ボタサン、m.p. 38～39℃)60gr、具体例-⑤、45gr、及び乳化剤(POEベンジルフェニルエーテル(HLB 14)50%+POEノニルフェニルエーテル(HLB 13)50%混合物)15grを乳化容器に仕込み、約60℃に加温して混合・溶解した後プロピレングリコール3gr及びMcIlvaine緩衝液(pH5.0)57grを加えて室温で乳化させた。ボタサン30%を含有する乳濁状組成物180grを得た。

(実施例-4)

ジメチル-2, 3, 5-トリクロロ-6-ビリジルホスフォロチオエート(クロルピリホスメチル、

O-sec-ブチルフェニルメチルカーバメート(BPMC m.p. 31～32℃)75gr、具体例-

① 37gr及び乳化剤(POEステリルフェニルエーテル(HLB 15)35%重量+POEひまし油(HLB 12)85%混合物)9grをホモミキサー(日本精機製ユニバーサル型)の乳化容器(ステンレス製300ml)中に仕込み、約60℃に加温して十分に混合した後、プロピレングリコール6gr及び水道水53grを入れ、室温で8,000rpmで10分間攪拌を行って乳化させ、BPMC40%を含有する水中油型乳濁状組成物180grを得た。(以下、乳化操作は同様である。)

(実施例-2)

ジエチル-2, 3, 5-トリクロロ-6-ビリジルホスフォロチオエート(クロルピリフオス m.p. 42～43℃)38gr、具体例-② 30gr及び乳化剤(POEソルビタンオレート(HLB 15)40%+ソルビタンオレート60%混合物)18grを乳化容器に仕込み、約60℃に

m.p. 45～47℃)38gr、具体例-③ 30gr及び乳化剤(POEステリルフェニルエーテル(HLB 14)80%+ポリオキシエチレン(68)ポリオキシプロピレン(120)ブロックポリマー40%混合物)15grを乳化容器に仕込み約60℃に加温して混合・溶解した後、プロピレングリコール12gr、PVA10%水溶液45gr及び水道水40grを加えて室温で乳化させた。クロルピリホスメチル20%を含有する乳濁状組成物180grを得た。

(実施例-5)

2-クロロ-2', 6'-ジエチル-N-メトキシメチルアセトアニリド(アラクロール、m.p. 40～41℃)68gr、具体例-④ 45gr及び乳化剤(ソルボル320 東邦化学工業(株)登録商標)9grを乳化容器に仕込み約65℃に加温して溶解させた後、ジエチレングリコール7gr及び水道水51grを加えて室温で乳化させた。アラクロール35%を含有する乳濁状組成物180grを得た。

〈比較例〉

(比較例-1)

実施例-1の内、具体例-①をメチルナフタリンに置き換えたもの。

(比較例-2)

実施例-2の内、具体例-②をビス-(メチルペンジル)キシレンに置き換えたもの。

(比較例-3)

実施例-3の内、具体例-④を1,1-ジフェニルエタンに置き換えたもの。

(比較例-4)

実施例-4の内、具体例-⑤をフタル酸ジオクチルエステルに置き換えたもの。

(比較例-5)

実施例-5の内、具体例-⑥をリン酸トリブチルエステルに置き換えたもの。

〈試験方法〉

(1)長期保存安定性試験法

各実施例及び比較例50mlを白色50ml密栓付きシリンダー(1ml目盛り付き)に入れ、密栓を

した上、-5℃及び40℃に60日間保存した。

その後、取り出し各測定を行った。

(2)外觀観察試験

油層、クリーム層、及び水層の分離状態を肉眼にて観察した。

分離層容積を目盛からよみとり %とした。

(3)乳濁粒子測定

10回シリンダーをゆっくり倒立させて均一としたサンプル5マイクロリッターを100mlの生理的食塩水(0.90w/v NaCl溶液)に希釈し、コールターカウンター(日科機(株)製モデルZB型)を用いて20℃の粒子径分布を測定し、平均粒子径を算出した。

(4)結晶試験

サンプル100mlを250メッシュ分析篩(JIS規格)に移し、少量の水道水で洗浄して、篩上に残る結晶の量を肉眼で観察し、次の表示法で記録した。

- : 結晶なし
± : 極めて僅かに結晶あり

〈試験結果〉

	実施例 比較例	保存 温度	保存試験前			保存試験後(80日)		
			外 観	平均粒径 (ミクロン)	結晶の有無	外 観	平均粒径 (ミクロン)	結晶の有無
1	実施例-1	-5℃	白色均一	1>	-	白色均一	1>	-
		40℃	"	"	"	水層4%	1>	-
	比較例-1	-5℃	白色均一	1>	-	白色均一	1>	+
		40℃	"	"	"	水層11% 油層1%	2.2	-
2	実施例-2	-5℃	白色均一	1>	-	白色均一	1>	-
		40℃	"	"	"	水層2%	1>	-
	比較例-2	-5℃	白色均一	1>	-	白色均一	1>	+
		40℃	"	"	"	水層3% クリーミング	1.8	-
3	実施例-3	-5℃	白色均一	1>	-	白色均一	1.2	-
		40℃	"	"	"	水層2%	1.8	-
	比較例-3	-5℃	白色均一	1>	-	白色均一	1.1	+
		40℃	"	"	"	水層5% 油層2%	4.1	-
4	実施例-4	-5℃	淡黄色均一	1>	-	淡黄色均一	1>	-
		40℃	"	"	"	水層5%	1>	-
	比較例-4	-5℃	淡黄色均一	1>	-	淡黄色均一	1>	++
		40℃	"	"	"	水層4% クリーミング	2.8	-
5	実施例-5	-5℃	白色均一	1>	-	白色均一	1>	-
		40℃	"	"	"	水層4%	1>	-
	比較例-5	-5℃	白色均一	1>	-	白色均一	1>	++
		40℃	"	"	"	水層8%	1>	-

+ : 明らかに少量の結晶あり

++、 : 篩上全体に渉って少量の結晶あり

+++ : 篩上に相当量の結晶あり

評価結果を表に纏めて示したが、本発明品が農薬
製剤の結晶化を十分に抑制していることが明らか
である。

特許出願人 東邦化学工業株式会社